

Über Chelatkomplexe bei N-Heterocyclen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

WOLF DIETER LUZ

aus Nagold (Deutschland)

Basel

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1956



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548827_0103

Über Chelatkomplexe bei N-Heterocyclen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

WOLF DIETER LUZ

aus Nagold (Deutschland)

Basel

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1956

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und P. D. Dr. *S. Fallab*.

Basel, den 28. Februar 1956.

Prof. Dr. *E. Wenk*
Dekan.

Herrn *Wolf Dieter Luz* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 28. Februar 1956 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 28. Februar 1956 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

„Über Chelatkomplexe bei *N*-Heterocyclen“

kann eingesehen werden:

1. in der Anorg.-Chem. Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

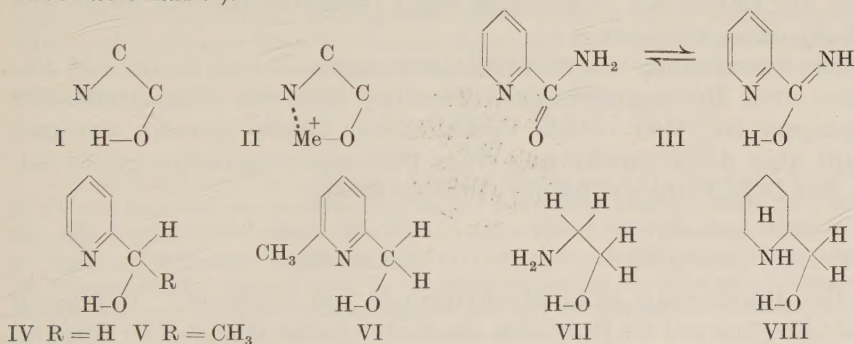
Meinen Eltern



Über das Komplexbildungsvermögen einiger Pyridylcarbinole.

Die Fähigkeit der Gruppe I, Metallionen komplex zu binden, ist für eine Reihe von Verbindungen belegt. 8-Oxychinolin zeigt in dieser Reihe eine besonders starke Tendenz, den Chelat-5-Ring II auszubilden. Um Einblick in das quantitativ zu charakterisierende Komplexbildungsvermögen dieser Gruppe I zu gewinnen, war es erwünscht, an möglichst zahlreichen Verbindungen dieser Reihe das komplexchemische Verhalten zu überprüfen.

Wir haben bei solchen Untersuchungen bereits festgestellt²⁾, dass neben den bekannten Typen, wie z. B. Glykokoll, Picolinsäure und den zweikernigen Strukturanaloga des 8-Oxychinolins, auch Picolinsäureamid (III) unter Abgabe eines H^+ den gleichen Chelat-5-Ring ausbilden kann³⁾.



Wir unterscheiden zwei Grössen: Das Komplexbildungsvermögen einer Verbindung RH , charakterisiert durch $k^*{}^4)$, und die Stabilität des Chelatkomplexes, charakterisiert durch die übliche Komplexbildungskonstante k .

Wir fanden nunmehr, dass auch in den Verbindungen IV und V die Gruppe I – in diesem Falle einen Alkohol darstellend – noch die Fähigkeit zur Ausbildung eines Acidokomplexes unter Abgabe eines H^+ besitzt.

¹⁾ *S. Fallab*, *Helv.* **37**, 645 (1954); *A. Weiss, S. Fallab & H. Erlenmeyer*, *Helv.* **38**, 263 (1955).

²⁾ Die Möglichkeit, dass ein $N-Me^+-N$ Chelatring gebildet wird, ist nicht ausgeschlossen; siehe dazu *H. Dobbie & W. O. Kermack*, *Biochem. J.* **59**, 263 (1955).

³⁾ *S. Fallab*, *Experientia* **10**, 190 (1954); $k_1^* = k_s \cdot k_1$, wobei k_s die Säuredissoziationskonstante eines Komplexbildners RH und k_1 die Komplexbeständigkeitskonstante, gemäss der Gleichung $k_1 = \frac{[MeR^+]}{[Me^{2+}] \cdot [R^-]}$, bedeuten.

Wir bestimmten in erster Näherung k^* -Werte für die entsprechenden Cu^{2+} - und Ni^{2+} -Komplexe. Ein Vergleich mit 8-Oxychinolin wird möglich durch Berücksichtigung der Säuredissoziationskonstanten der Verbindungen IV und V.

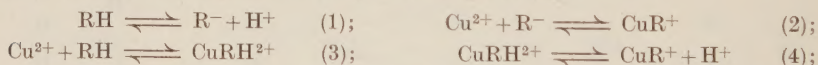
Der Literatur¹⁾ entnahmen wir für die alkoholische Gruppe den approximativen Wert $\text{pK} \approx 14$. Auf dieser Vergleichsbasis erscheinen die Alkohole IV und V als Komplexbildner, die, was die Stabilität des Chelatringes I betrifft, dem 8-Oxychinolin beinahe gleichwertig sind (Tab. 1).

Tabelle 1.

	pK_{NH}	pK_{OH}	Ni^{2+}		Cu^{2+}	
			$\log k_1^*$	$\log k_1$	$\log k_2^*$	$\log k_2$
8-Oxychinolin	5,0 ²⁾	9,8 ²⁾	0,1 ⁴⁾	9,9 ³⁾	1,4 ⁴⁾	11,2 ³⁾
Pyridyl-(2)-carbinol (IV)	4,4 ⁵⁾	14 ¹⁾	-5 ⁵⁾	9 ⁶⁾	-2,4 ⁵⁾	9,6 ⁶⁾
Pyridyl-(2)-methylecarbinol (V) . .	4,8 ⁵⁾	14 ¹⁾	—	—	-2,3 ⁵⁾	9,7 ⁶⁾
6-Methylpyridyl-(2)-carbinol (VI) .	5,2 ⁵⁾	14 ¹⁾	—	—	—	—

Den *Bjerrum*-Titrationskurven⁷⁾ ist zu entnehmen, dass der Alkohol IV im pH-Gebiet 3 – 5,8 mit Cu^{2+} und Ni^{2+} einen Ion-Dipolkomplex bildet. Im Gebiet 5,8 – 6,2 erfolgt dann Chelatringbildung unter Abspaltung eines weiteren H^+ .

Die Berechnung von Stabilitätskonstanten k beruht auf der Annahme eines Bildungsgleichgewichtes (2), dem die Dissoziation (1) vorgelagert ist. Den realen Verhältnissen besser gerecht werdend scheint aber die Formulierung eines Dissoziationsgleichgewichts (4), dem Ion-Dipolkomplexbildung vorausgeht (3).



Die Einführung einer Methylgruppe am Carbinol-C (V) hatte keinen Einfluss auf die Stabilität des Cu^{2+} -Chelat-Ringes. Die Bildung eines Ni^{2+} -Chelates war nicht mehr mit Sicherheit zu erkennen. Nach Einführung einer Methylgruppe in die 6-Stellung des Pyridinkernes (VI) bleibt in unserer Versuchsanordnung die Komplexbildung aus. Die Ursache dürfte in einer sterischen Hinderung zu suchen sein, wie sie für einen ähnlichen Fall von *Irving, Butler & Ring*⁸⁾ angenommen wird.

¹⁾ *I. M. Klotz*, A Symposium on the Mechanism of Enzyme Action, The Johns Hopkins Press, Baltimore 1954, p. 258.

²⁾ *A. E. Martell & M. Calvin*, Chemistry of the Metal Chelate Compounds, New York 1952, p. 556.

³⁾ *A. Albert et al.*, Proc. biochem. Soc. **47**, XXVII (1950).

⁴⁾ Berechnet aus dem bei ³⁾ angegebenen Wert.

⁵⁾ Bestimmt durch Titration einer 10^{-2} -m. Lösung mit 0,1-n. NaOH.

⁶⁾ Berechnet aus dem von uns bestimmten k^* -Wert.

⁷⁾ *J. Bjerrum*, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Kopenhagen 1941.

⁸⁾ *H. Irving, E. J. Butler & M. F. Ring*, J. chem. Soc. **1949**, 1489.

Zur Charakterisierung der Spezifität sei angeführt, dass unter den angewandten Versuchsbedingungen zwischen Äthanolamin (VII) oder Piperidyl-(2)-carbinol (VIII) und Cu^{2+} bzw. Ni^{2+} keine Komplexbildung ermittelt werden konnte.

Experimenteller Teil¹⁾.

Äthanolamin (VII) (*Fluka AG.*, St. Gallen), Sdp. 66–67°/11 mm.

Pyridyl-(2)-carbinol (IV). (*Fluka AG.*, St. Gallen), Sdp. 104–105°/11 mm, farblos.

Pyridyl-(2)-methylcarbinol (V) ist bereits von *A. Pinner*²⁾ als leichtoxydable Substanz vom Smp. 115–145° beschrieben worden. Wir versuchten die Darstellung auf zwei neuen Wegen.

1. Umlagerung des N-Oxyds³⁾: Aus α -Picolylithium gewannen wir durch Umsetzung mit CH_3J 2-Äthylpyridin⁴⁾. 5,5 g 2-Äthylpyridin wurden in 30 cm³ Eisessig und 7 cm³ H_2O_2 (30-proz.) auf dem Dampfbad auf ca. 80° erwärmt und nach 3 Std. mit weiteren 4 cm³ H_2O_2 versetzt. Nach 12 Std. wurde im Vakuum verdampft, der Rückstand in 125 cm³ CHCl_3 aufgenommen, über MgSO_4 und K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft.

Der gelbe ölige Rückstand wurde mit 10 cm³ Essigsäureanhydrid versetzt, 15 Min. zum Sieden erwärmt und dann im Vakuum destilliert. Das acetylierte Carbinol ging bei 106–108°/13 mm als gelbliches Öl über. Ausbeute 5 g (57%).

Zur Verseifung des Acetyl-carbinols wurde 10 Std. mit 10 cm³ konz. HCl auf dem Dampfbad zum Sieden erwärmt, im Vakuum eingedampft, mit 50 cm³ H_2O aufgenommen und nochmals eingedampft. Der ölige Rückstand wurde in CHCl_3 aufgenommen, über MgSO_4 und K_2CO_3 getrocknet, im Vakuum eingedampft und anschliessend unter N_2 destilliert. Wir erhielten ein farbloses Öl vom Sdp. 95–97°/12 mm, das sich an der Luft schnell braun färbt. Ausbeute 2,3 g (36% bezogen auf Äthylpyridin).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}$	Ber. C 68,27	H 7,37	N 11,37
	Gef. „ 67,97	„ 7,54	„ 11,53

2. Grignard-Synthese⁵⁾: Zu einer Grignard-Lösung aus 2,27 g Mg und 5,8 cm³ CH_3J in 100 cm³ Äther wurden unter Rühren bei 0° 7 g 2-Pyridyl-aldehyd (*Fluka AG.*, St. Gallen) zugetropft, dann wurde 1 Std. zum Sieden erwärmt, anschliessend das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit 35 cm³ HCl (1:1) versetzt, mit NH_3 alkalisch gemacht und im Kutscher-Steedel-Apparat unter N_2 mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet, im Vakuum eingedampft und der Rückstand destilliert. Ausbeute 5,0 g (62%) farbloses Öl vom Sdp. 99–101°/15 mm.

6-Methylpyridyl-(2)-carbinol (VI). Nach *Boekelheide & Linn*³⁾ aus 2,6-Lutidin dargestellt. Farblose Kristalle vom Smp. 30°, Sdp. 105–108°/12 mm. Pikrat Smp. 131–133°.

Piperidyl-(2)-carbinol (VIII) ist bereits beschrieben⁶⁾. Wir versuchten die Darstellung auf einem neuen Wege.

3,87 g Pipecolinsäure-äthylester⁷⁾ wurden mit 650 mg LiAlH_4 in Äther reduziert und wie üblich⁸⁾ aufgearbeitet. Der nach Verdampfung des Äthers zurückbleibende gelbe Kri-

¹⁾ Die Smp. sind unkorrigiert.

²⁾ *A. Pinner*, Ber. deutsch. chem. Ges. **34**, 4241 (1901).

³⁾ *V. Boekelheide & W. J. Linn*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1286 (1954).

⁴⁾ *E. C. Gregg & D. Craig*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3138 (1948); *L. A. Walter*, Organic Syntheses, Vol. 23, p. 83, John Wiley & Son, Inc., New York 1943.

⁵⁾ *R. Kuhn & W. Münzing*, Chem. Ber. **85**, 35 (1952).

⁶⁾ *H. Atkins & A. A. Pavlic*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 3039 (1947).

⁷⁾ *A. Weiss, S. Fallab & H. Erlenmeyer*, l. c.

⁸⁾ *U. Solms*, Chimia **5**, 25 (1951).

stallbrei wurde durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt. Smp. 60°, unscharf; Pikrat, Smp. 128–129,5°.

Ermittlung des Komplexbildungsvermögens. Wir titrierten ca. 10^{-2} -mol. Lösungen der zu untersuchenden Komplexbildner nach Zusatz von 1 Äquivalent HCl mit 0,1-n. NaOH, und ein zweites Mal, unter genau gleichen Bedingungen, unter Zusatz von 0,1–0,25 Äquivalenten Me^{2+} (in Form der Sulfate). Diesen Bjerrum-Titrationskurven¹⁾ entnahmen wir die Grösse ΔH^+ , die die H^+ -Menge misst, die durch Bildung von Ion-Dipol-komplexen, Acido-Komplexen und Hydroxyden CuOH^+ bzw. NiOH^+ frei geworden sind.

In einem pH-Gebiet, in dem $\text{pK}_{\text{NH}} \ll \text{pH}$, fällt die Ion-Dipolkomplexbildung ausser Betracht. Unter Berücksichtigung der Basendissoziationskonstanten von CuOH^+ und NiOH^{+2}) lässt sich dann angenähert die Summe $s = |\text{MeR}^+| + 2 |\text{MeR}_2|$ berechnen. Je nachdem, ob $s < 0,5 |\text{Me}^{2+}|_{\text{total}}$ oder $1,2 |\text{Me}^{2+}|_{\text{total}} < s < 1,8 |\text{Me}^{2+}|_{\text{total}}$, kann in erster Näherung k_1^* oder k_2^* ermittelt werden²⁾.

Alle Messungen wurden ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten bei 25° in H_2O mit einem Metrohm-Präzisionspotentiometer E 187 mit kombinierter Glaselektrode ausgeführt.

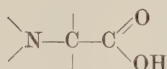
Die Mikroanalysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA-Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel).

SUMMARY.

The capacity of forming metal chelates of a few α -pyridyl carbinols and of an α -piperidyl carbinol with Cu^{2+} - and Ni^{2+} -ions has been determined. As far as the stability of the chelate ring is concerned, pyridyl-(2)-carbinol is almost as strong a complexing agent as oxine. Introduction of a methyl group in α' -position heavily decreases complex formation.

Über das Komplexbildungsvermögen einiger heterozyklischer Carbonsäuren

Die Gruppierung

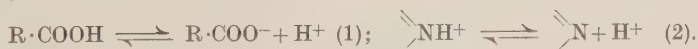


ist in zahlreichen Verbindungen, u. a. in den natürlichen Aminosäuren, befähigt, Metallionen unter Ausbildung von Chelaten zu binden. Untersuchungen mit Verbindungen aus verschiedenen Reihen¹⁾, die diese Gruppierung enthalten, belegen, dass die Stabilitätskonstanten, gemessen an Komplexen mit gleichem Metallion, starke Unterschiede zeigen.

Die Frage, welche Strukturfaktoren für die Beständigkeit dieser Komplexe, bei gleichem Chelatring, ausschlaggebend sind, ist mehrfach erörtert worden. In erster Linie wurde geprüft, ob Strukturfaktoren im Liganden in gleicher Weise die Anlagerung von H^+ , d. h. sowohl die Basizität der Ligandatome als auch die koordinative Bindung an das Metallion beeinflussen. *Calvin* und Mitarbeiter konnten in ihren Untersuchungen an verschiedenen Verbindungsreihen die geradlinige Abhängigkeit der Komplexbildungskonstanten K_k von der Dissoziationskonstanten K_s nachweisen, wobei mit steigendem $\text{p}K_s$ des Liganden die Stabilität der Chelatverbindung zunimmt²⁾.

Die Untersuchungen von *Calvin* ergaben weiterhin, dass noch ein Strukturfaktor ganz anderer Natur die Stabilität der Chelate beeinflusst. Chelatringe, in denen eine $-\text{C}-\text{C}-$ Bindung zugleich einem Resonanzsystem angehört, erfahren parallel mit der „Bond order“ dieser Bindung eine zusätzliche Stabilisierung³⁾.

Wir berichten im folgenden über Untersuchungen, die wir mit heterozyklischen Carbonsäuren (I–IX), die alle zur Ausbildung eines Chelat-5-Ringes befähigt sind, durchgeführt haben. Es wurden zunächst die Dissoziationskonstanten der Gleichgewichte (1) und (2) ermittelt:



¹⁾ *S. Fallab*, *Helv.* **37**, 645 (1954); *W. D. Luz*, *S. Fallab & H. Erlenmeyer*, *Helv.* **38**, 1114 (1955).

²⁾ *M. Calvin & K. W. Wilson*, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 2003 (1945); *M. Calvin & R. H. Bailes*, *ibid.* **68**, 949 (1946).

³⁾ *M. Calvin & K. W. Wilson* l. c.²⁾; siehe auch *A. E. Martell & M. Calvin*, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, New York 1952.

Eine Ordnung dieser Verbindungen auf Grund der Stabilität der Cu^{2+} -Chelate wurde für diese vergleichenden Untersuchungen in vereinfachter Weise nach einer früher beschriebenen Methode⁴⁾ aus Messungen gewonnen, in denen die Verschiebung der Gleichgewichte (3)



und (4) durch den zu untersuchenden Komplexbildner AB durch die spektrophotometrisch zu bestimmende $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+}$ -Konzentration ermittelt wurde⁵⁾.

Die erhaltenen Resultate erlaubten, eine Reihenfolge der untersuchten Verbindungen nach ihrem Cu^{2+} -Bindungsvermögen aufzustellen. Nach fallender Cu^{2+} -Bindung geordnet, ergab sich folgende Reihe (siehe Tab.).

	pK_{NH^+}	pK_{OH}
I Chinaldinsäure	4,9 ⁶⁾	1,7
II Picolinsäure	5,2 ⁷⁾	1,7 ⁷⁾
III Pyrazincarbonsäure	2,2 ⁸⁾	2,2
IV Thiazol-4-carbonsäure	2,9	3,6 ⁹⁾
V Imidazol-4-carbonsäure	2,1 ¹⁰⁾	2,3
VI Thiazol-2-carbonsäure	2,7	2,4
VII Pyrrol-2-carbonsäure	2,1	4,0 ¹¹⁾
VIII <i>d,l</i> -Prolin	9,7 ¹²⁾	3,0 ¹²⁾
IX <i>d,l</i> -Pipicolinsäure	10,1 ¹³⁾	3,1 ¹³⁾

Die Dissoziationskonstanten der Verbindungen I–IX wurden durch rechnerische Auswertung¹⁴⁾ der durch potentiometrische Titration erhaltenen Kurven gewonnen. Die strukturelle Zuordnung der erhaltenen pK -Werte, entsprechend den Gleichgewichten (1) und (2), erfolgte durch Vergleich mit Konstanten von Derivaten der Grundkörper.

⁴⁾ G. H. Wolff, S. Fallab & H. Erlenmeyer, *Experientia* **11**, 440 (1955).

⁵⁾ Für die Anwendbarkeit der Methode ist wichtig, dass die Bindung von Fe^{2+} durch AB unter den gewählten Bedingungen zu vernachlässigen ist, was jeweils durch Kontrollbestimmungen festgestellt wurde.

⁶⁾ P. E. Wenger, D. Monnier & L. Epars, *Helv.* **35**, 396 (1952).

⁷⁾ F. Holmes & W. R. C. Crimmin, *J. chem. Soc.* **1955**, 1175.

⁸⁾ J. W. Sansville & P. E. Spoerri, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 3153 (1941).

⁹⁾ H. Schenkel & M. Schenkel-Rudin, *Helv.* **31**, 924 (1948).

¹⁰⁾ K. Hoffmann, *Imidazole and its Derivatives*, part I, p. 15, New York 1953.

¹¹⁾ A. Angeli, *Gazz. chim. Ital.* **22**, 11 (1892).

¹²⁾ P. K. Smith, A. T. Gorham & E. R. B. Smith, *J. biol. Chemistry* **144**, 737 (1942).

¹³⁾ A. Weiss, S. Fallab & H. Erlenmeyer, *Helv.* **38**, 265 (1955).

¹⁴⁾ G. Schwarzenbach, A. Willi & R. O. Bach, *Helv.* **30**, 1303 (1947).

¹⁵⁾ L. F. Fieser & M. Fieser, *Organic Chemistry*, p. 847, Boston 1950.

Vergleicht man nun die in der Tab. zusammengestellten Reihen nach Komplexbildungsvermögen und Dissoziationskonstanten, so zeigt sich, dass zwischen diesen Grössen keine einfachen Zusammenhänge bestehen.

Ein Faktor, der, wie erwähnt, möglicherweise die Stabilität der Komplexe in anderer Weise beeinflusst als die Dissoziationskonstanten, könnte der verschieden stark ausgeprägte aromatische Charakter der hier untersuchten Ringsysteme sein, mit dem die „Bond order“ der am Chelatring beteiligten Bindung und damit die Abstände und Valenzwinkel im Chelatring verbunden sind. Die Stellung der Pyridin-2-carbonsäure und der Pyrol-2-carbonsäure in unserer Reihe würde mit einer solchen Deutung übereinstimmen¹⁵⁾.

Herrn Prof. H. Erlenmeyer danken wir für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

SUMMARY.

The tendency of several N-heterocyclic carbonic acids towards complex formation with Cu^{2+} has been estimated. The aromatic character of the heterocyclic ring system rather than the basicity of the donor group seems to have the strongest influence on chelate stability.

Curriculum vitae

Ich, *Wolf-Dieter Luz*, bin geboren am 31. Juli 1928 in Berlin als Sohn des Walter Luz, Direktor der Deutschen Lufthansa AG., und seiner Ehefrau Elsa geb. Fischer.

Von Frühjahr 1934 bis Frühjahr 1938 besuchte ich in Berlin-Wilmersdorf die Grundschule, anschliessend bis Sommer 1943 die Waldoerschule in Berlin-Charlottenburg und vom Herbst 1943 bis zur Reifeprüfung im Sommer 1946 die Oberschule in Nagold/Württemberg. Durch meinen Militärdienst und die Okkupation war der Schulbesuch von Frühjahr 1944 bis Herbst 1945 unterbrochen.

Mit dem W. S. 1946/47 begann ich an der Technischen Hochschule Stuttgart das Studium der Chemie. Während des W. S. 1947/48 und des S. S. 1948 war ich an der Universität Tübingen immatrikuliert. Im W. S. 1948/49 setzte ich mein Studium an der Universität Basel fort und blieb dort bis zum Ende des W. S. 1949/50. Nach weiteren drei Semestern an der Universität Tübingen kehrte ich an die Universität Basel zurück.

Im Dezember 1950 bestand ich die Vorprüfung in anorganischer Chemie, im Dezember 1953 in Farbenchemie und im März 1954 in

organischer Chemie. Die vorliegende Arbeit begann ich im April 1954 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Hans Erlenmeyer.

Während meines Studiums war ich insgesamt fünfzehn Monate bei der Firma Metallwerke Schwarzwald GmbH., Villingen/Schwarzwald, und zwei Monate bei der Firma Imperial Chemical Industries Ltd., Metals Division, Birmingham/England, in Betrieb und Laboratorium tätig.

Im Verlauf meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren und Dozenten:

In Stuttgart: Bräuhäuser, Dönges, Fricke, Grube, Kreh, Ostendorf, Regener, Sonn, Vogel und Walter.

In Tübingen: Fettel, Johns, Knappwost, Kortüm, Kossel, Reihlen, Rüdorff und Wittig.

In Basel: Baumgarten, Brenner, Buchner, Dahn, Erlenmeyer, Fallab, Grob, Huber, H. Kuhn, W. Kuhn, Labhardt, Meng, Probst, Reichstein, Salin, Schlittler und Wizinger.

Allen diesen Herren danke ich für ihre Bemühungen. Ganz besonderer Dank gilt meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hans Erlenmeyer. Sein wohlwollender Rat half mir bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit.

Für anregende Diskussionen, vor allem über die Interpretation der Messresultate, bin ich Herrn PD Dr. Silvio Fallab zu Dank verbunden.

An dieser Stelle danke ich auch Herrn Direktor Eugen Grob, Zürich, herzlich für die grosszügige Hilfe, mit der er mir das Studium an der Universität Basel ermöglicht hat.

Zu grossem Dank verpflichtet bin ich auch der Firma Metallwerke Schwarzwald GmbH. und deren Direktor, Herrn Julius Bernhardt, für die wesentliche Förderung meines Studiums.
